

JP-A-53-57188

(Translation of Claim)

Claim

A phosphor, comprising:

a composition represented by $\text{Zn}_{2-x-y-z}\text{Mg}_x\text{Mn}_y\text{Eu}_z\text{Si}_{1-u}\text{Ge}_u\text{O}_4$
where x , y , z and u each satisfy $0.1 \leq x < 0.5$, $0.01 \leq y < 0.1$,
 $0.0001 < z \leq 0.2$ and $0 \leq u \leq 1$.

⑬日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭53—57188

⑤Int. Cl.²
C 09 K 11/46 //
H 01 J 61/44

識別記号

⑥日本分類
13(9) C 114.9
93 D 312

庁内整理番号
6575—4A
7135—51

④公開 昭和53年(1978)5月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤螢光体

門真市大字門真1006番地 松下
電子工業株式会社内

②特 願 昭51—132906

⑦発 明 者 岩間克昭

②出 願 昭51(1976)11月4日

門真市大字門真1006番地 松下
電子工業株式会社内

⑦発 明 者 高川正則

同

厚見民典

門真市大字門真1006番地 松下
電子工業株式会社内

門真市大字門真1006番地 松下
電子工業株式会社内

同

升田睦夫

①出 願 人 松下電子工業株式会社

門真市大字門真1006番地 松下
電子工業株式会社内

門真市大字門真1006番地

同

小林義知

⑦代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

螢光体

2、特許請求の範囲

$Zn_{2-x-y-z}Mg_xMn_yEu_zSi_{1-u}Ge_uO_4$ なる組成物（ただし、 x, y, z, u はそれぞれ
 $0.1 \leq x < 0.5$ 、 $0.01 \leq y < 0.1$ 、 $0.0001 < z \leq 0.2$ 、 $0 \leq u \leq 1$ ）からなることを特徴とする螢光体。

3、発明の詳細な説明

本発明は無水銀螢光放電灯やプラズマディスプレイ等の螢光体を用いた電子装置に広く使用せられる螢光体、特にその材料に関するものであり、発光効率の向上および輝度劣化の改良がなされた螢光体を提供することを目的とする。

ワイレマイト型結晶構造を有する Zn_2SiO_4 を Mn^{2+} で付与した螢光体は電子線あるいは紫外線、例えば253.7nmメートル（nm）の水銀輝線によって、効率よく励起され明るい緑色発光を示し、緑色螢光体の代表例として古くから研究されてい

る。

本発明は Zn_2SiO_4 に、これと同一結晶構造を有する Zn_2GeO_4 を固溶せしめ、かつ、 Zn^{2+} の一部を Mg^{2+} で置換した $ZnO-MgO-SiO_2-GeO_2$ 系を螢光体の母体とし、これに Mn, Eu を付活体として加えたものである。なお、この場合 Mg^{2+} の置換量は母体の結晶構造がワイレマイト型である範囲とした。

本発明者らは上述の母体を Mn^{2+} で付活した螢光体の発光効率を高めるために Eu^{2+} で増感させることを試みた。

その結果を第1図に示す。同図において、曲線1は $Zn_{1.67-x}Mg_{0.3}Mn_{0.03}Eu_xSi_{0.95}Ge_{0.05}O_4$ なる螢光体を波長253.7nmの水銀輝線で、曲線2は $Zn_{1.55-x}Mg_{0.4}Mn_{0.04}Eu_xSi_{0.6}Ge_{0.4}O_4$ なる螢光体を波長365nmの紫外線で、曲線3は $Zn_{1.87-x}Mg_{0.1}Mn_{0.03}Eu_xSi_{0.05}Ge_{0.95}O_4$ なる螢光体を電子線で、それぞれ励起した場合の、 Eu 濃度に対する相対発光強度を示す特性図である。同図から

も明らかなように、 Eu^{2+} をドープした蛍光体は Eu^{2+} をドープしないものにくらべて発光効率が1.2~1.9倍に増大することを発見した。

かかる事実に基づいて成された本発明の蛍光体は、電子線のみならず紫外線によっても効率よく発光し、特に最近注目されている希ガスの放電プラズマ中に発生する紫外域の輝線、例えば希ガス中にXeを含む場合の147nmのXe輝線によっても効率よく発光する。その発光スペクトルは励起波長によってほとんど変わらず、第2図に示すごとく、鮮やかな緑色発光であった。

第2図に示す曲線4~7は、後述する各実施例による蛍光体を、波長253.7nmの水銀輝線で励起した場合の発光スペクトルを示す図である。

それ故本発明の蛍光体は、従来の電子装置用としてのみならず新しい電子装置、例えば無水銀蛍光放電灯あるいはプラズマディスプレイ用としても活用することができ、工業的に非常に有用な材料である。

従来から一般的に使用されている Zn_2SiO_4 ：

状態)をふた付きるつぼに入れて空气中1200℃×2時間焼成する。

焼成後、粉碎混合し再度還元雰囲気、例えば $\text{N}_2:\text{H}_2=97:3$ の混合ガスを2~3ℓ/分の流量で流した雰囲気中で1250℃、2時間焼成する。得られた本発明の蛍光体は電子線あるいは253.7nmの水銀輝線で励起によって第2図の曲線4に示す様な発光スペクトルを有する緑色に明かるく発光する。この蛍光体は通常のX線分析の結果ウィレマイト型結晶構造を示した。

実施例2： $\text{Zn}_{1.66}\text{MgO}_{.3}\text{MnO}_{.03}\text{EuO}_{.01}\text{SiO}_{.8}\text{GeO}_{.2}\text{O}_4$ 蛍光体

$$\begin{aligned}\text{ZnO} &= 81.38 \times 1.66 \times 0.16 = 20.26(\%) \\ \text{MgO} &= 84.33 \times 0.3 = 3.79(\%) \\ \text{SiO}_2 &= 60.09 \times 0.8 = 7.21(\%) \\ \text{GeO}_2 &= 104.60 \times 0.2 = 3.14(\%) \\ \text{MnCO}_3 &= 114.95 \times 0.03 = 0.517(\%) \\ \text{Eu}_2\text{O}_3 &= 362.00 \times 0.005 = 0.264(\%)\end{aligned}$$

上記原料を秤量し、充分混合する。この混合物をふた付きるつぼにつめて空气中で1050℃、

特開昭53-57188(2)

Mn 蛍光体は紫外線励起の電子装置、例えば蛍光灯、プラズマディスプレイなどに用いた場合、動作中の輝度劣化が著しく多いのに対して本発明の Mn^{2+} 、 Eu^{2+} 共付活 $\text{ZnO-MgO-SiO}_2\text{-GeO}_2$ 系蛍光体は前述の電子装置に用いても、少ない輝度劣化(高い輝度維持率)を示し、発光効率の向上のみならず輝度劣化についても改良される。

本発明の実施例を以下に図面とともに示す。

実施例1： $\text{Zn}_{1.66}\text{MgO}_{.3}\text{MnO}_{.03}\text{EuO}_{.02}\text{SiO}_{.96}\text{GeO}_{.06}\text{O}_4$ 蛍光体

$$\begin{aligned}\text{ZnO} &= 81.38 \times 1.66 \times 0.26 = 35.56(\%) \\ \text{MgCO}_3 &= 84.33 \times 0.3 = 6.58(\%) \\ \text{SiO}_2 &= 60.09 \times 0.96 = 14.84(\%) \\ \text{GeO}_2 &= 104.60 \times 0.06 = 1.36(\%) \\ \text{MnCO}_3 &= 114.95 \times 0.03 = 0.897(\%) \\ \text{Eu}_2\text{O}_3 &= 362.00 \times 0.001 = 0.092(\%)\end{aligned}$$

上記原料を秤量し、充分混合する。充分混合するために必要であれば湿式混合(泥状にして混合する)を行なってもよい。

混合した粉末状試料(湿式混合では充分乾燥した

2時間焼成する。

焼成物を粉碎混合し、ふたなしるつぼにつめて前記実施例1と同様の還元気流中で1150℃、2時間焼成する。焼成物を粉碎して本発明の蛍光体を得られる。この蛍光体を147nmXe輝線あるいは253.7nm水銀輝線で励起すると第2図の曲線5に示した発光スペクトルの緑色発光が得られる。

実施例3： $\text{Zn}_{1.549}\text{MgO}_{.4}\text{MnO}_{.04}\text{EuO}_{.001}\text{SiO}_{.6}\text{GeO}_{.4}\text{O}_4$ 蛍光体

$$\begin{aligned}\text{ZnO} &= 81.38 \times 1.549 \times 0.17 = 21.43(\%) \\ \text{MgCO}_3 &= 84.33 \times 0.4 = 5.73(\%) \\ \text{SiO}_2 &= 60.09 \times 0.6 = 6.13(\%) \\ \text{GeO}_2 &= 104.60 \times 0.4 = 7.11(\%) \\ \text{MnCO}_3 &= 114.95 \times 0.04 = 0.782(\%) \\ \text{Eu}_2\text{O}_3 &= 362.00 \times 0.0005 = 0.030(\%)\end{aligned}$$

上記原料を組成比のごとく秤量し、充分混合したのちふた付きるつぼにつめて空气中1050℃、2時間焼成する。焼成後粉碎混合してふたなしるつぼにつめて、前記実施例1と同様の還元気

流中で1100℃2時間焼成すると本発明の蛍光体が得られる。この蛍光体を365nm水銀輝線あるいは電子線で励起すると第2図の曲線6の様な発光スペクトルの緑色発光が得られる。

実施例4: $Zn_{1.77}Mg_{0.1}Mn_{0.03}Eu_{0.1}$

$SiO_{1.1}GeO_{0.9}O_4$ 蛍光体

$$ZnO = 81.38 \times 1.77 \times 0.19 = 27.37(g)$$

$$MgCO_3 = 84.33 \times 0.1 = 1.60(g)$$

$$SiO_2 = 60.09 \times 0.1 = 1.71(g)$$

$$GeO_2 = 104.6 \times 0.9 = 17.89(g)$$

$$MnCO_3 = 114.96 \times 0.03 = 0.655(g)$$

$$Eu_2O_3 = 362 \times 0.05 = 3.344(g)$$

上記原料を秤量し、充分混合したのちふた付きつばにつめて空气中1000℃、2時間焼成する。

焼成物を粉碎混合後、ふたなしつばにつめて弱還元気流中1100℃、2時間再度焼成する。焼成物を粉碎して本発明の蛍光体が得られる。

この蛍光体を365nm、253.7nm水銀輝線あるいは147nm Xe 輝線、電子線で励起すると

第2図の曲線7の様な発光スペクトルの発光が得られる。

以上の実施例において、蛍光体原料としては記述したもの以外でも1000℃程度の温度で熱分解して酸化物に変るもの、例えば水酸化物あるいは硫酸塩、硝酸塩等を用いてもなんらさしつかえない。

以上説明したように本発明の蛍光体は、 $ZnO-MgO-SiO_2-GeO_2$ 系の蛍光体に Mn, Eu を付活体として加え、 Mg, Mn, Eu, Ge のそれぞれの組成値 x, y, z, u が $0.1 \leq x < 0.5$ 、 $0.01 \leq y < 0.1$ 、 $0.0001 < z \leq 0.2$ 、 $0 \leq u \leq 1$ の範囲で選定されるため、従来発光効率が低いといわれていた緑色蛍光体の発光効率を1.2～1.9倍に増大させるとともにその輝度劣化を改良でき、無水銀蛍光灯やプラズマディスプレイ等電子装置の蛍光体として非常に実用的価値の大なるものである。

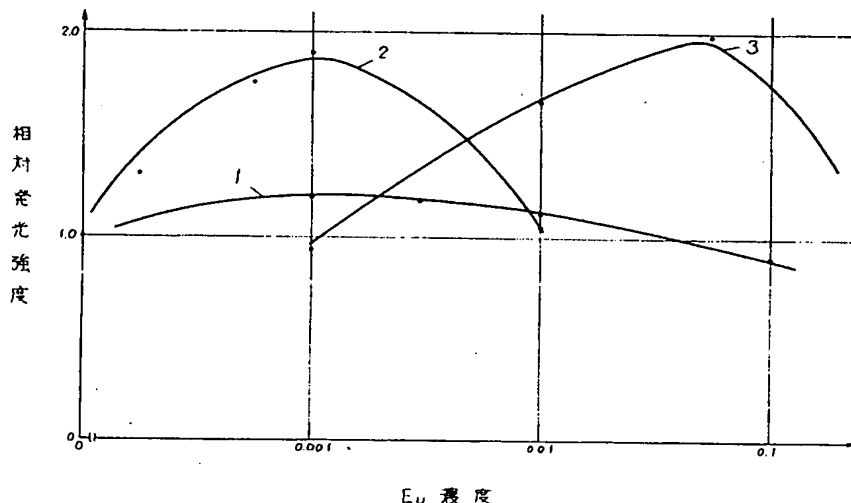
4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の蛍光体を用いた増感効果を示

す特性図、第2図は本発明の蛍光体の各実施例の発光スペクトルを示す特性図である。

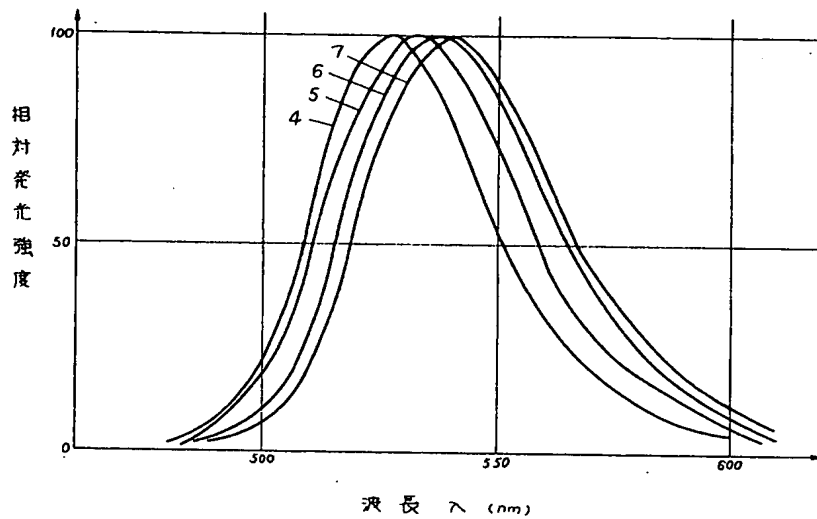
代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



子研 51-64%

第 2 図



手続補正書

昭和 57 年 5 月 17 日

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 51 年特許願第 132906 号 (特開昭 53- 57188 号 昭和 53 年 5 月 24 日 発行 公開特許公報 53- 572 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。

Int. Cl. 2.	識別記号	庁内整理番号
C09K 11/46		6785-4H
// H01J 61/44		7113-5C

特許庁長官殿

1 事件の表示

昭和 51 年 特 許 願 第 132906 号

2 発明の名称

蛍光体

3 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
名 称 (584) 松下電子工業株式会社
代 表 者 三 由 清 二

4 代 理 人 〒 571

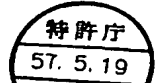
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男 (ほか1名)

(連絡先、電話(東京)437-1121 特許分室)

5 補 正 の 対 象

明細書の発明の詳細な説明の欄
明細書の図面の簡単な説明の欄



6. 補正の内容

(1) 明細書第2頁第5行の「Mn, Eu」を「Mn²⁺, Eu²⁺」に補正します。

(2) 同書第4頁第6行の「輝度線持率」を「輝度維持率」に補正します。

(3) 同書第4頁第9行の「実施例1」より同第7頁第18行の「得られる。」までを次のとおりに補正します。

「実施例1: Zn_{1.45}Mg_{0.3}Mn_{0.05}Eu_{0.02}Si_{0.95}

Ge_{0.05}O₄ 蛍光体

$$\text{ZnO} = 81.38 \times 1.68 \times 0.26 = 35.65 (\text{g})$$

$$\text{MgCO}_3 = 84.33 \times 0.3 \times 0.26 = 6.58 (\text{g})$$

$$\text{SiO}_2 = 60.09 \times 0.95 \times 0.26 = 14.84 (\text{g})$$

$$\text{GeO}_2 = 104.60 \times 0.05 \times 0.26 = 1.36 (\text{g})$$

$$\text{MnCO}_3 = 114.95 \times 0.03 \times 0.26 = 0.897 (\text{g})$$

$$\text{Eu}_2\text{O}_3 = 352.00 \times 0.001 \times 0.26 = 0.092 (\text{g})$$

上記原料を秤量し、充分混合する。充分混合するために必要であれば湿式混合(泥状にして混合する)を行なってもよい。混合した粉末状試料(湿式混合では充分乾燥した状態)をふた

付きるつぼに入れて空気中において1200℃で2時間焼成する。焼成後、粉砕混合し再度還元雰囲気、例えばN₂:H₂=97:3の混合ガスを2~3ℓ/分の流量で流した雰囲気中で1250℃、2時間焼成する。得られた本発明の蛍光体は電子線あるいは253.7nmの水銀輝線照射によって第2図の曲線4に示すような発光スペクトルを有する緑色に明るく発光する。この蛍光体は通常のX線分析の結果ウイレマイト型結晶構造を示した。

実施例2: Zn_{1.46}Mg_{0.3}Mn_{0.05}Eu_{0.01}Si_{0.8}

Ge_{0.2}O₄ 蛍光体

$$\text{ZnO} = 81.38 \times 1.68 \times 0.15 = 20.26 (\text{g})$$

$$\text{MgO} = 84.33 \times 0.3 \times 0.15 = 3.79 (\text{g})$$

$$\text{SiO}_2 = 60.09 \times 0.8 \times 0.15 = 7.21 (\text{g})$$

$$\text{GeO}_2 = 104.60 \times 0.2 \times 0.15 = 3.14 (\text{g})$$

$$\text{MnCO}_3 = 114.95 \times 0.03 \times 0.15 = 0.517 (\text{g})$$

$$\text{Eu}_2\text{O}_3 = 352.00 \times 0.005 \times 0.15 = 0.264 (\text{g})$$

上記原料を秤量し、充分混合する。この混合物をふた付きるつぼにつめて空気中で1050℃、

2時間焼成する。焼成物を粉碎混合し、ふたなしのつぼにつめて前記実施例1と同様の弱還元気流中で1150℃、2時間焼成する。焼成物を粉砕すると本発明の蛍光体が得られる。この蛍光体を147 nmXe 輝線あるいは253.7 nm 水銀輝線で励起すると第2図の曲線5に示した発光スペクトルの緑色発光が得られる。

実施例3 : $\text{Zn}_{1.549} \text{Mg}_{0.4} \text{Mn}_{0.04} \text{Eu}_{0.001} \text{Si}_{0.6}$

$\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$ 蛍光体

$$\text{ZnO} = 81.38 \times 1.549 \times 0.17 = 21.43 \text{ (g)}$$

$$\text{MgCO}_3 = 84.33 \times 0.4 \times 0.17 = 5.73 \text{ (g)}$$

$$\text{SiO}_2 = 60.09 \times 0.6 \times 0.17 = 6.13 \text{ (g)}$$

$$\text{GeO}_2 = 104.60 \times 0.4 \times 0.17 = 7.11 \text{ (g)}$$

$$\text{MnCO}_3 = 114.95 \times 0.04 \times 0.17 = 0.782 \text{ (g)}$$

$$\text{Eu}_2\text{O}_3 = 352.00 \times 0.0005 \times 0.17 = 0.030 \text{ (g)}$$

上記原料を組成比のごとく秤量し、充分混合したのちふた付きのつぼにつめて空気中1050℃、2時間焼成する。焼成後、粉碎混合してふたなしのつぼにつめ、前記実施例1と同様の弱還元気流中で1100℃、2時間焼成すると、本

発明の蛍光体が得られる。この蛍光体を365 nm 水銀輝線あるいは電子線で励起すると第2図の曲線6の様な発光スペクトルの緑色発光が得られる。

実施例4 : $\text{Zn}_{1.77} \text{Mg}_{0.1} \text{Mn}_{0.03} \text{Eu}_{0.1} \text{Si}_{0.1}$

$\text{Ge}_{0.9}\text{O}_4$ 蛍光体

$$\text{ZnO} = 81.38 \times 1.77 \times 0.19 = 27.37 \text{ (g)}$$

$$\text{MgCO}_3 = 84.33 \times 0.1 \times 0.19 = 1.60 \text{ (g)}$$

$$\text{SiO}_2 = 60.09 \times 0.1 \times 0.19 = 1.71 \text{ (g)}$$

$$\text{GeO}_2 = 104.60 \times 0.9 \times 0.19 = 17.89 \text{ (g)}$$

$$\text{MnCO}_3 = 114.95 \times 0.03 \times 0.19 = 0.655 \text{ (g)}$$

$$\text{Eu}_2\text{O}_3 = 352.00 \times 0.05 \times 0.19 = 3.344 \text{ (g)}$$

上記原料を秤量し、充分混合したのちふた付きのつぼにつめて空気中1000℃、2時間焼成する。焼成物を粉碎混合後、ふたなしのつぼにつめて弱還元気流中1100℃、2時間再度焼成する。焼成物を粉砕すると本発明の蛍光体が得られる。」

(4) 同欄第8頁第20行の「蛍光体を用いた」を「蛍光体における」に補正します。